

PRODUCTION OF OLIGOMER OF ALPHA-OLEFIN

Publication number: JP10045833

Publication date: 1998-02-17

Inventor: ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI;
NISHIMURA SUGIO; OKANO TAKESHI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- **International:** C07C2/24; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107;
C08F2/01; C08F2/34; C08F4/69; C08F6/00; C08F10/00;
C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F2/01;
C08F2/34; C08F4/00; C08F6/00; C08F10/00; (IPC1-7):
C07B61/00; C08F10/00; C07C2/24; C07C11/107;
C08F2/34

- **European:**

Application number: JP19960216809 19960730

Priority number(s): JP19960216809 19960730

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10045833

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an industrially advantageous method for producing an oligomer of an α-olefin by which a maintaining temperature high in reactivity can be adopted without causing an isomerization reaction of the product, and thereby capable of readily corresponding to a method by which a byproduct polymer and a catalyst component are simultaneously concentrated and separated while suppressing the precipitation of the byproduct polymer. **SOLUTION:** This method for producing an oligomer of an α-olefin is performed by oligomerizing the α-olefin in the presence of a chrome-based catalyst and a reaction solvent in an oligomerization reactor, supplying a part or whole of the obtained reaction liquid to a degassing tower to recover the unreacted α-olefin, further supplying the reaction liquid discharged from the degassing tower to a product distillation tower to recover the produced oligomer of the α-olefin as a distillate. The temperature of the reaction liquid in a process line from the exit of the reactor to the entrance of the product distillation tower is maintained within the range of 100-150 deg.C, and the retention time of the reaction liquid from the supply to the degassing tower to the supply to the product distillation tower is within 1hr in the method.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-45833

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 10/00	MSU		C 08 F 10/00	MSU
C 07 C 2/24		9734-4H	C 07 C 2/24	
11/107		9734-4H	11/107	
C 08 F 2/34	MCG		C 08 F 2/34	MCG
// C 07 B 61/00	300		C 07 B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平8-216809	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成8年(1996)7月30日	(72)発明者	荒木 良剛 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学 株式会社水島開発研究所内
		(72)発明者	中村 宏文 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学 株式会社水島開発研究所内
		(72)発明者	西村 杉雄 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 岡田 敦彦
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフイン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】生成物の異性化反応を惹起させることなく反応液の高い維持温度を採用することが出来、従って、副生ポリマーの析出を防止して副生ポリマーと触媒成分と共に濃縮して分離する方法に容易に対応し得る、工業的に有利な α -オレフイン低重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】低重合反応器中において、クロム系触媒および反応溶媒の存在下、 α -オレフインの低重合を行い、得られた反応液の一部または全部を脱ガス塔に供給して未反応 α -オレフインを回収し、次いで、脱ガス塔からの反応液を生成物蒸留塔に供給し、生成した α -オレフイン低重合体を留出液として回収する α -オレフイン低重合体の製造方法において、反応器の出口から生成物蒸留塔の入口までのプロセスラインにおいて、反応液の温度を100~150°Cの範囲に維持し、脱ガス塔に供給されてから生成物蒸留塔に供給されるまでの反応液の滞留時間を1時間以内とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低重合反応器中において、クロム系触媒および反応溶媒の存在下、 α -オレフィンの低重合を行い、得られた反応液の一部または全部を脱ガス塔に供給して未反応 α -オレフィンを回収し、次いで、脱ガス塔からの反応液を生成物蒸留塔に供給し、生成した α -オレフィン低重合体を留出液として回収する α -オレフィン低重合体の製造方法において、反応器の出口から生成物蒸留塔の入口までのプロセスラインにおいて、反応液の温度を100~150°Cの範囲に維持し、しかも、脱ガス塔に供給されてから生成物蒸留塔に供給されるまでの反応液の滞留時間を1時間以内とすることを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 少なくとも、クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 少なくとも、クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)、ハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する請求項1に記載の製造方法。

【請求項4】 クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)のモル比(a):(b):(c):(d)は1:1~50:1~200:1~50である請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項5】 クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて α -オレフィンの低重合を行う請求項2~4の何れかに記載の製造方法。

【請求項6】 生成物蒸留塔において、生成した α -オレフィン低重合体を留出液として回収すると共に、副生ポリマー及び触媒成分を共に濃縮して缶出液として回収する請求項1~5の何れかに記載の製造方法。

【請求項7】 単一の生成物蒸留塔により、 α -オレフィン低重合体と反応溶媒と副生ポリマー及び触媒成分を含む高沸点成分とに分離する請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】 生成物蒸留塔から回収された副生ポリマー及び触媒成分を含む缶出液を加熱蒸発器に供給し、高沸点成分を回収すると共に、副生ポリマー及び触媒成分を更に濃縮して回収する請求項6又は7に記載の製造方法。

【請求項9】 加熱蒸発器が十分な長さを持った加熱管と減圧保持可能な捕集缶とを備えたモノチューブ型蒸発器である請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】 α -オレフィンがエチレンであり、 α -オレフィン低重合体が主として1-ヘキセンである請求項1~9の何れかに記載の製造方法。

【請求項11】 単一の生成物蒸留塔により、1-ヘキセ

ンと反応溶媒と副生ポリマー及び触媒成分を含む高沸点成分とに分離する請求項6~10の何れかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近時、 α -オレフィン低重合体の工業的有利な製造方法として、数多くの提案がなされている。例えば、特開平7-118174号、同7-118175号、同7-118326号、同7-118327号、同7-149671号、同7-149673号、同7-149674号、同7-149675号、同7-149676号、同7-165815号の各公報には、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン又は金属アミド(窒素含有化合物)(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成るクロム系触媒を使用した各種の改良発明が提案されている。

【0003】また、特開平8-3216号公報、特開8-134131号公報などには、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン又は金属アミド(窒素含有化合物)(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)、ハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成るクロム系触媒を使用した発明が提案されている。

【0004】そして、上記の各提案においては、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて α -オレフィンの低重合を行うことにより、一層高い選択率で目的とする α -オレフィン低重合体(例えば1-ヘキセン)が得られることが開示されている。

【0005】ところで、上記の何れの方法によても、ポリマーの副生は避けられず、特に、 α -オレフィン低重合体の工業的製造方法においては、副生ポリマーを如何にして分離するかが重要な課題である。本発明者らは、先に、特願平7-349702号において、反応液から α -オレフィンの低重合体を蒸留分離し、反応液中の副生ポリマーを触媒成分と共に濃縮して分離する方法を提案した。

【0006】更に、本発明者らは、特願平7-349702号において、上記の改良方法として、反応器の出口から生成物蒸留塔の入口までのプロセスラインにおいて、反応液中に副生ポリマー及び触媒成分を分散状態で維持する方法を提案した。反応液中に副生ポリマーを分散状態で維持する方法としては、反応液の温度を副生

リマーが析出しない温度に維持する方法、反応器の気相中に水素を存在させて副生ポリマーを粒状に改質する方法が開示され、また、反応液中に触媒成分を分散状態で維持する方法として、反応液中に特定の添加剤を添加して触媒成分を可溶化する方法が開示されている。

【0007】反応液の温度を副生ポリマーが析出しない温度に維持する方法においては、その温度が高いほど望ましいが、温度が高くなるに従い、目的生成物の異性化反応起り、生成物蒸留塔から回収される目的の α -オレフイン低重合体の収率が低下すると言う問題がある。上記の異性化反応は、 α -オレフインの三量化反応とは異なり、例えば、目的生成物が1-ヘキセンの場合は、1-ヘキセンが他のヘキセンに異性化し、ヘキセン中の1-ヘキセンの含有量が低下する反応である。そして、本発明者らの知見によれば、上記の異性化反応は、反応液から α -オレフインが分離されるに従ってクロム系触媒に発現される三量化反応以外の反応活性によって惹起され、原料の α -オレフインが存在する反応器中では殆ど問題とならない。

【0008】上記の異性化反応は、具体的には、次のような場合に惹起され易い。すなわち、1-ヘキセンの工業的製造においては、その規模に従い、回分方式、半回分方式または連続方式が適宜採用されるが、回分方式の場合は、一旦、反応液を貯蔵し、生成物蒸留塔における処理を纏めて行うのが効率的である場合がある。また、生成物の抜き出しを反応器の気相から行い、副生ポリマーの反応器内の蓄積防止のため、少量の反応液を連続的に又は非連続的に反応器から抜き出すことも考えられるが、この場合も、一旦、反応液を貯蔵し、生成物蒸留塔における処理を纏めて行うのが効率的である場合がある。この様な場合、反応液は高い温度において長期間維持する必要があり、その結果、異性化反応が惹起され易い。

【0009】更にまた、上記とは別に、反応終了後、反応液を脱ガス塔に供給して未反応 α -オレフインを回収する場合、回収された未反応 α -オレフインの加圧反応系への循環を経済的に行うため、並列に配置された複数基の脱ガス塔で漸次に降圧して脱ガス処理を行う場合がある。この様な場合においても、反応液は高い温度において長期間維持され、その結果、異性化反応が惹起され易い。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、生成物の異性化反応を惹起させることなく反応液の高い維持温度を採用することが出来、従って、副生ポリマーの析出を防止して副生ポリマーと触媒成分と共に濃縮して分離する方法に容易に対応し得る、工業的に有利な α -オレフイン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、低重合反応器中において、クロム系触媒および反応溶媒の存在下、 α -オレフインの低重合を行い、得られた反応液の一部または全部を脱ガス塔に供給して未反応 α -オレフインを回収し、次いで、脱ガス塔からの反応液を生成物蒸留塔に供給し、生成した α -オレフイン低重合体を留出液として回収する α -オレフイン低重合体の製造方法において、反応器の出口から生成物蒸留塔の入口までのプロセスラインにおいて、反応液の温度を100~150°Cの範囲に維持し、しかも、脱ガス塔に供給されてから生成物蒸留塔に供給されるまでの反応液の滞留時間を1時間以内とすることを特徴とする α -オレフイン低重合体の製造方法に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、クロム系触媒としては、通常、少なくとも、クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用する。そして、好ましい態様として、クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用する。上記の3成分系または4成分系のクロム系触媒は、前述の通り公知である。本発明においては、これらの公知のクロム系触媒を制限なくそのまま使用することが出来る。

【0013】具体的に指摘すれば、上記の3成分系クロム系触媒としては、例えば特開平7-118174号公報の【0014】~【0025】に詳記された各成分から成るクロム系触媒を使用することが出来、上記の4成分系クロム系触媒としては、特開平8-3216号公報の【0015】~【0028】、または、特開平8-134131号公報の【0016】~【0041】に詳記された各成分から成るクロム系触媒を使用することが出来る。

【0014】上記のクロム化合物(a)としては、代表的には、クロムのカルボキシル塩が挙げられ、その具体例としては、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート等が挙げられる。これらの中では、クロム(III)-2-エチルヘキサノエートが最も好ましい。

【0015】上記の窒素含有化合物(b)としては、代表的には、2級アミンが挙げられ、その具体例としては、ピロール、2,5-ジメチルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジクロロピロール、2,3,4,5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロールが挙げられる。これらの中では、2,5-ジメチルピロールが最も好ましい。

【0016】上記のアルキルアルミニウム化合物(c)としては、代表的には、トリアルキルアルミニウム化合

物が挙げられ、その具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが挙げられる。これらの中では、トリエチルアルミニウムが最も好ましい。

【0017】上記のハロゲン含有化合物(d)としては、特に、特開8-134131号公報に記載された、3個以上のハロゲン原子で置換された炭素数2以上の直鎖状炭化水素類が好適である。そして、その具体例としては、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2, -テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン等が挙げられる。

【0018】本発明において、原料 α -オレフィンとしては、炭素数が2~30の置換または非置換の α -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 α -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択性で得ることが出来る。

【0019】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、デカリン等の炭素数1~20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチレン、テトラリソ等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0020】また、反応溶媒として、反応原料の α -オレフィンそれ自体または主原料以外の α -オレフィンを使用することも出来る。反応溶媒用としては、炭素数が4~30の α -オレフィンが使用されるが、常温で液状の α -オレフィンが特に好ましい。

【0021】特に、反応溶媒としては、炭素数が4~10の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0022】先ず、本発明においては、反応器中、前記のクロム系触媒および反応溶媒の存在下、 α -オレフィンの低重合を行う。反応器としては、通常、パイプリアクターや一段または多段の混合槽が使用される。パイプリアクターは、基本的には、直管またはコイル状もしくはU字型の曲管の一端から反応成分を導入し、他端から反応生成物を流出させる形式の反応装置である。多段混合槽は、基本的には、直列形式に配置された複数の混合槽の第1槽に反応成分を導入し、順次、後続の槽に移動させ、最終槽から反応生成物を流出させる形式の反応装置である。

【0023】本発明においては、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させるのが好ましい。斯かる特定の接触態様により、選択性に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。上記の特定の接触態様は、例えば、特開平7-118174号公報の【0027】~【0031】、特開平8-3216号公報の【0028】~【0032】、特開平8-134131号公報の【0029】~【0050】に詳記されているが、その幾つかの例を挙げれば次の通りである。

【0024】(1) 窒素含有化合物およびアルキルアルミニウム化合物を含む反応溶媒中に α -オレフィン及びクロム含有化合物を導入する方法。

(2) 窒素含有化合物、アルキルアルミニウム化合物、ハロゲン含有化合物を含む反応溶媒中に α -オレフィンを導入する方法。

(3) 窒素含有化合物およびアルキルアルミニウム化合物を含む反応溶媒中に α -オレフィン、クロム含有化合物およびハロゲン含有化合物を導入する方法。

【0025】しかしながら、本発明においては、上記の様な接触態様に従って反応器中で触媒調製を行う他、別途に調製したクロム系触媒を反応器に供給して低重合反応を行ってもよい。例えば、先ず、 α -オレフィンの不存在下、炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素溶媒中、窒素含有化合物(b) (特にビロール含有化合物)、アルキルアルミニウム化合物(c) 及びハロゲン含有化合物(d)を接触させ、次いで、得られた触媒調製用反応液とクロム化合物(a)とを反応させることにより、優れた性能のクロム触媒を調製することが出来る。

【0026】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 1.0×10^{-7} ~ 0.5 mol 、好ましくは 1.0×10^{-6} ~ 0.2 mol 、更に好ましくは 1.0×10^{-5} ~ 0.05 mol の範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物 1 mol 当たり、通常 50 mmol 以上であるが、触媒活性および三量体の選択性の観点から、 0.1 mol 以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$ である。また、窒素含有化合物の使用量は、クロム化合物 1 mol 当たり、通常 0.001 mol 以上であり、好ましくは 0.005 ~ 100 mmol 、更に好ましくは 0.01 ~ 100 mol の範囲とされる。また、ハロゲン含有化合物の使用量は、窒素含有化合物の使用量と同一の範囲とされる。

【0027】本発明においては、クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c) 及びハロゲン含有化合物(d)のモル比(a) : (b) : (c) : (d) は $1:1$ ~ $50:1$ ~ $200:1$ ~ 50 が好ましく、 $1:1$ ~ $30:10$ ~ $150:1$

～30%が特に好ましい。斯かる特定条件の結合により、 α -オレフィン低重合体として、例えば、ヘキセンを90%以上（全生成量に対する割合）の収率で製造することが出来、しかも、ヘキセン中の1-ヘキセンの純度を99%以上に高めることが出来る。

【0028】通常、反応温度は0～250°C、反応圧力は常圧から250 kg/cm²、反応時間は、1分から20時間、好ましくは0.5～6時間の範囲から選択することが出来る。しかしながら、反応時間については、反応器内においても副生ポリマーが析出しない様にするのが望ましいとの觀点から、100°C以上とするのが好ましく、120°C以上とするのが特に好ましい。そして、反応圧力については、採用する反応温度との関係において選択するのが好ましい。

【0029】次の（1）及び（2）式を満足する反応条件は、反応器内において副生ポリマーが溶解して析出することなく且つ高温におけるクロム系触媒の性能低下を防止し得るために好ましい。式中、Tは反応温度（°C）、Pは反応圧力（kg/cm² G）を表す。

【0030】

【数1】

$$T \geq 100^{\circ}\text{C} \quad \dots \quad (1)$$

$$P > 0.5 T - 15 \quad \dots \quad (2)$$

【0031】次に、本発明においては、得られた反応液の一部または全部を脱ガス塔に供給して未反応 α -オレフィンを回収する。すなわち、本発明においては、脱ガス操作を他の単位操作に先行して行う。従来、工業化されている α -オレフィン低重合プロセスにおいて、副生ポリマーの分離は、本発明の場合と異なり、触媒成分とは別にして固液分離装置を使用して行われている。その場合、副生ポリマーの分離は、降圧することなく、反応における圧力を殆ど維持したまま行われている。その理由は、特に上記の従来法による1-ヘキセンの製造においては、1-ヘキセンの収率が十分ではなく、15重量%程度以上の多量の低沸点成分（1-ブテン）の副生を伴い、従って、反応後に常圧付近まで降圧した場合は、未反応エチレンからの1-ブテン（沸点：-6.47°C）の蒸留分離に必要な冷却負荷が大きくなるからである。

【0032】従って、上記従来法による場合は、反応後、降圧することなく、副生ポリマーの分離を行った後、1-ブテンの蒸留分離を行い、その後の単位操作において漸次降圧せざるを得ない。しかしながら、副生ポリマーの分離を加圧状態で実施する方法は、特殊な固液分離装置を必要とするばかりか、操作性も悪く、時として、固液分離装置が副生ポリマーによって閉塞する等の多大な不利益がある。

【0033】これに対して、本発明方法で採用するクロム触媒系による α -オレフィンの低重合においては、1-ヘキセン以外の α -オレフィン低重合体、特に、1-

ブテンの副生が少なく、1-ヘキセンが高収率で得られるため、1-ブテンを回収する必要がないばかりか、常圧蒸留で回収する場合においても、蒸留分離に必要な冷却負荷を著しく軽減し得る。その結果、本発明においては、脱ガス操作を他の単位操作に先行して行うことが出来るのであるが、このことにより、上記従来法の煩雑な工程およびその不利益を回避できるばかりでなく、後続の単位操作を操作性に優れる常圧付近の温度で操作することが可能になるという利点が得られるのである。

【0034】本発明においては、脱ガス処理は、通常、15 kg/cm² G以下まで降圧して行われるが、高圧容器の取扱上の法規の点からは、第2種高圧容器とされる1.9 kg/cm² G以下まで降圧するのが好ましく、更には、0.2 kg/cm² G以下まで降圧するならば、殆ど常圧と同等の操作を行い得るため、一層好ましい。

【0035】次に、本発明においては、脱ガス塔からの反応液を生成物蒸留塔に供給し、生成した α -オレフィン低重合体を留出液として回収する。

【0036】本発明の最大の特徴は、反応器の出口から生成物蒸留塔の入口までのプロセスラインにおいて、反応液の温度を100～150°Cの範囲に維持し、しかも、脱ガス塔に供給されてから生成物蒸留塔に供給されるまでの反応液の滞留時間を1時間以内とする点にある。なお、本発明において、上記のプロセスラインとは、回分反応などにおいて使用される反応液の貯蔵タンクをも包含し、脱ガス塔と生成物蒸留塔の間においてこれらに必ずしも連結されている必要はない。

【0037】反応液の維持温度が100°C未満の場合には、プロセスライン内（例えば配管などの付帯設備）における副生ポリマーの付着や析出に伴う種々のトラブルが発生し、150°Cを超える場合は、目的生成物の異性化反応が惹起し、生成物蒸留塔から回収される目的の α -オレフィン低重合体の収率が低下する。そして、反応液の維持温度が150°C以下であっても、脱ガス塔に供給されてから生成物蒸留塔に供給されるまでの反応液の滞留時間が1時間を超える場合は、異性化反応を十分に抑制することが出来ない。

【0038】本発明で規定する上記の条件は、例えば、回分反応方式などの様に、一旦、反応液を貯蔵し、生成物蒸留塔における処理を纏めて行う場合に重要となる。上記の滞留時間は、反応液の維持温度が高い程に短くするのが好ましいが、何れの場合に30分以下とするのが特に好ましい。

【0039】本発明において、反応液中の副生ポリマーの分離は、例えば、反応直後に固液分離装置によって行うことも不可能ではない。しかしながら、上記の場合には、金属成分の分離とは別個に副生ポリマー用の固液分離装置が必要となるのみならず、反応液中の各成分の蒸留分離の際に受ける熱履歴によってメタル化した金属成

分の分離が極めて困難となる。すなわち、例えば、加熱蒸発器を利用して高沸点成分と金属成分とを分離しようとした場合、金属成分は、加熱蒸発器の伝熱面に付着して実質的に分離不可能となる。そして、伝熱面に付着した金属成分は、加熱蒸発器の運転に支障を來す。

【0040】従って、本発明において、副生ポリマーの分離は、後述する様に、触媒成分と共に濃縮して分離するのが好ましい。斯かる分離態様によれば、触媒成分は、副生ポリマーの可塑性によって極めて容易に分離される。しかも、副生ポリマー用の固液分離装置を省略でき、プロセスをコンパクト化することが出来る。

【0041】また、本発明においては、反応器の出口から生成物蒸留塔の入口までのプロセスラインにおいて、反応液中に触媒成分を分散状態で維持するのが好ましい。一般的に言えば、触媒成分は、副生ポリマー程にプロセスライン内で付着や析出することが少ないと考えられる。

【0042】しかしながら、本発明においては、反応器の出口から生成物蒸留塔の入口までのプロセスラインにおける反応液中に反応溶媒に可溶で且つクロムに対して配位子形成能を有する化合物を添加することにより、反応液中における触媒成分の分散状態を積極的に維持するのが好ましい。しかも、上記の化合物は、反応液中において α -オレフィンの濃度が低下するに従ってクロム系触媒に発現される三量化反応以外の反応活性を失活させる効果があるため、本発明が目的とする異性化反応抑制に対しても使用価値がある。

【0043】反応溶媒に可溶で且つクロムに対して配位子形成能を有する化合物（以下、金属可溶化剤と呼ぶ）としては、通常、 $-X-H$ 官能基を有する低分子化合物（但し、Xはヘテロ原子、Hは水素原子を表す）又は活性メチレン基を有する低分子化合物が使用される。前者の例としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、1級または2級アミン類、アンモニアが挙げられ、後者の例としては、アセチルアセトン等が挙げられる。

【0044】上記のアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール、ベントナール、ヘキサンノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロパンジオール等が挙げられ、フェノール類の具体例としては、フェノール、クレゾール、ヒドロキノン等が挙げられ、カルボン酸類の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、安息香酸、フェニル酢酸、タル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アクリル酸、マレイン酸、マル酸、サリチル酸などが挙げられ、1級または2級アミン類の具体例としては、触媒の一成分として前述した各アミン類が挙げられ

る。

【0045】金属可溶化剤の使用割合は、極微量から溶媒量の範囲に亘る広い範囲から選択することが出来るが、溶媒中の濃度として、通常0.001~50重量%、好ましくは0.01~10重量%の範囲である。また、金属可溶化剤の添加時期は、反応液中の各成分の蒸留分離前の任意の段階を選択することが出来る。そして、蒸留分離工程が複数存在する場合は、金属成分のメタル化が最も惹起され易い最終の蒸留工程の直前に添加してもよいが、反応工程の直後に添加するのが好ましい。なお、金属可溶化剤に代えて α -オレフィンの重合分野において既に提案されている帶電防止剤を反応液中に添加する方法も好適に使用し得る。

【0046】本発明の上記の好ましい態様によれば、副生ポリマー及び触媒成分の同時回収プロセスに至るまでの間の両者の損失を最大限に防止することが出来る。

【0047】本発明において、反応液からの副生ポリマー及び触媒成分の濃縮分離は、脱ガスした反応液から低沸点の全成分を単蒸留的に除去すると同時に出来、また、脱ガスした反応液から逐次に各成分を蒸留分離する際の最後の蒸留分離と同時に出来ることも出来る。

【0048】例えば、 α -オレフィンがエチレンの場合、 α -オレフィン低重合体として1-ヘキセンが得られるが、この場合は、反応後、脱エチレンを行い、次いで、反応液から1-ヘキセン及び溶媒を蒸留分離すると共に触媒成分を副生ポリエチレンと共に濃縮して分離する。そして、得られた副生ポリマーと触媒成分を含有する濃縮液をそのまま廃棄することが出来る。

【0049】上記の通り、本発明方法で採用する触媒系においては、1-ブテンの副生が少なく、1-ヘキセンが高収率で得られるため、脱ガス塔からの反応液を单一の生成物蒸留塔で処理することにより、1-ヘキセンと反応溶媒と副生ポリマー及び触媒成分を含む高沸点成分とに分離することが出来、その結果、最もコンパクト化された経済性の高いプロセスを実現することが出来る。

【0050】また、本発明の前述した好ましい態様においては、副生ポリマーと触媒成分の各々の少なくとも一部について同時分離を行うが、好ましくは触媒成分の全部について、より好ましくは副生ポリマーと触媒成分の全部について同時分離を行う。そして、何れの場合も、生成物蒸留塔から回収された副生ポリマー及び触媒成分を含む缶出液を加熱蒸発器に供給し、高沸点成分を回収すると共に、副生ポリマー及び触媒成分を更に濃縮して回収するのが好ましい。

【0051】上記の加熱蒸発器としては、従来公知の各種のものが使用し得る。例えば、円筒内型の伝熱面に対して回転する搔き取り羽根などを備えた薄膜式蒸発器、プレートフィン型加熱器を内蔵した蒸発器などを使用し得る。プレート・フィン型加熱器を内蔵した蒸発器は、

高密度に配置されたフィンによって高粘度流体を瞬時に加熱し、その中に含まれている揮発性物質を効率的に除去することが出来る。

【0052】上記の様な構造の加熱蒸発器としては、例えば、三井造船(株)製の「ハイビスカスエババレータ」(商品名)等が挙げられる。この様な加熱蒸発器を使用した場合、内蔵されたプレート・フィン型加熱器で濃縮された副生ポリマー及び触媒成分は、加熱蒸発器の下部から副生ポリマーの可塑性によって流れ落ちて来る。従って、適当に冷却した状態で切断して容易に回収することが出来る。

【0053】本発明において、特に推奨される加熱蒸発器は、加熱蒸発器が十分な長さを持った加熱管と減圧保持可能な捕集缶とを備えたモノチューブ型蒸発器である。斯かる構造の加熱蒸発器としては、例えば、ホソカワミカロン(株)製の「CRUX SYSTEM」(商品名)等が挙げられる。この様なモノチューブ型蒸発器は、加熱管で加熱・蒸発させた濃縮液を音速程度の高速で捕集缶に噴出してその中に含まれる揮発性物質を効率的に除去する。捕集缶内で濃縮された副生ポリマーと触媒成分は、捕集室の下部から副生ポリマーの可塑性により流れ落ちて来る。従って、適当に冷却した状態で切断して容易に回収することが出来る。

【0054】一方、回収された α -オレフイン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することが出来る。また、本発明の製造方法で得られた1-ヘキセンから、公知の重合触媒を使用した重合反応により、有用な樹脂であるLDPEを製造することが出来る。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0056】実施例1

完全混合槽型反応器、脱ガス塔、2ヶ所の側流(サイドストリーム)抜き出し部を備え且つ全段数30段の生成物蒸留塔、蒸発器から成り、反応器と脱ガス塔との間に、脱ガスされたエチレンを反応器に循環する圧縮機を備えたプロセスに従って、エチレンの連続低重合反応を行った。なお、完全混合槽型反応器としては、2本の供給管を備えた20Lのオートクレーブを使用し、蒸発器

としては、8mの長さの加熱管と減圧保持可能な捕集缶とを備えたモノチューブ型蒸発器「CRUX SYSTEM」(ホソカワミカロン(株)製の商品名)を使用した。

【0057】完全混合槽型反応器の一方の供給管からエチレンと共にクロム(III)-2-エチルヘキサノエート(a)のn-ヘプタン溶液とヘキサクロロエタン(d)のn-ヘプタン溶液とを連続的に供給し、他方の供給管から2,5-ジメチルビロール(b)のn-ヘプタン溶液とトリエチルアルミニウム(c)のn-ヘプタン溶液とを連続的に供給した。(a) : (b) : (c) : (d)のモル比は1:6:40:4である。反応条件は、120°C×50kg/cm²Gとした。

【0058】反応器から連続的に抜き出された反応液は、120°Cの温度を維持したまま脱ガス塔に供給された。脱ガスされた反応液は、実質的に上記の温度を維持したまま生成物蒸留塔に供給され、その塔底液は蒸発器に供給されて濃縮された。生成物蒸留塔の塔底から第8段目の側流抜き出し部から溶媒n-ヘプタンを、第26段目の側流抜き出し部から製品ヘキセンをそれぞれサイドカットとして抜き出して回収し、塔頂からヘキセンよりも低沸点の成分を留出させて回収した。脱ガス塔に供給されてから生成物蒸留塔に供給されるまでの反応液の滞留時間は15分とした。

【0059】蒸発器において、蒸発された高沸点成分は凝縮して回収され、副生ポリエチレンと共に濃縮された触媒成分は、捕集室の下部から回収された。一方、脱ガス塔にて脱ガスされたエチレンは、圧縮機にて昇圧されて反応器に循環され、また、生成物蒸留塔から回収されたn-ヘプタンは、循環パイプを経て反応器に循環された。表1に生成物蒸留塔以降の各ユニットの運転条件を示す。また、表2に上記のプロセスにおけるマスバランスを示す。なお、表2中のCr(2EHA)₃はクロム(III)-2-エチルヘキサノエートを表す。

【0060】

【表1】生成物蒸留塔：塔頂圧力3kg/cm² G

還流比(R/D)18

塔底温度162°C

加熱管温度：200°C

捕集缶温度：150°C

捕集缶圧力：200torr

【0061】

【表2】

反応液	脱ガス液	蒸留塔 塔底液	蒸発器 蒸発成分	蒸発器 濃縮成分
単位：/hr	36.1kg	30.8kg	0.20kg	0.18kg
Cr(2EHA) ₃ (ppm)	3.0	3.5	160	0.0
2,5-ジメチルビロール(ppm)	3.6	4.2	190	213.2
トリエチルアルミニウム(ppm)	28.4	33.0	1521	0.0
				1.40wt%

ヘキサクロロエタン(ppm)	7.4	8.6	394	442.0	0.0
ヘブタン(wt%)	66.8	78.3	0.0	0.0	0.0
エチレン(wt%)	14.6	0.0	0.0	0.0	0.0
1-ヘキセン(wt%)	18.0	21.1	0.0	0.0	0.0
高沸成分(wt%)	0.50	0.59	89.1	99.9	0.0
ポリエチレン(ppm)	600	703	10.69wt%	0.0	98.5wt%
合計(wt%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

触媒効率: 555,556 g - 1 - ヘキセン / g - クロム

【0062】上記のプロセスにおける蒸発器の運転は、金属を含む触媒成分が副生ポリエチレンと共に濃縮された混合物として回収されるため、ポリエチレンの可塑性により、捕集室の下部から自重により落下分離し、良好に行われた。

【0063】一方、上記の実施例における反応液（反応器および脱ガス塔出口）の組成分析の結果を別途に行つ

た反応液の熱安定試験後の組成分析の結果と共に表3に示す。熱安定試験は、脱ガス塔から回収された120°Cの反応液の一部を所定時間滞留させることによって行った。

【0064】

【表3】

組成(重量%)	実施例1		熱安定性試験		
	反応器	脱ガス塔	滞留時間(分)		
			30	90	120
C4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C6全体	97.0	97.0	97.0	97.0	97.0
C6中の1-ヘキセン含量	99.5	99.5	99.2	82.1	76.3
C8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C10	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
C12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C14	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C16-30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ポリエチレン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

【0065】実施例2

実施例1において、ハロゲン含有化合物としてテトラクロロエタンを使用した以外は、実施例1と同様にしてエチレンの連続低重合反応を行つた。表4に本実施例のマスバランスを示す。蒸発器の運転は、実施例1と同様に

良好であった。また、実施例1と同様に行った反応液の熱安定試験後の組成分析の結果を表4に示す。

【0066】

【表4】

反応液	脱ガス液	蒸留塔 塔底液	蒸発器		蒸発器 濃縮成分
			蒸発成分	濃縮成分	
単位: / h r	36.1kg	30.8kg	0.18kg	0.16kg	19.8g
Cr(2EHA) ₃ (ppm)	3.0	3.5	178	0.0	0.164wt%
2,5-ジメチローブ(ppm)	3.6	4.2	211	236.9	0.0
トリエチルミニウム(ppm)	28.4	33.0	1689	0.0	1.55wt%
テトラクロロエタン(ppm)	5.2	6.1	310	348.3	0.0
ヘブタン(wt%)	68.9	80.7	0.0	0.0	0.0
エチレン(wt%)	14.6	0.0	0.0	0.0	0.0
1-ヘキセン(wt%)	16.0	18.7	0.0	0.0	0.0
高沸成分(wt%)	0.45	0.53	89.1	99.9	0.0

ポリエチレン(ppm)	540	632	10.69wt%	0.0	98.3wt%
合計(wt%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
触媒効率: 493,827 g-1-ヘキセン/g-クロム					

【0067】

【表5】

組成(重量%)	実施例2		熱安定性試験		
	反応器	脱ガス塔	滞留時間(分)		
			30	90	120
C4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C6全体	96.9	96.9	96.9	96.9	96.9
C6中の1-ヘキセン含量	99.5	99.5	99.4	79.4	75.2
C8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C10	2.3	2.3	2.3	0.3	0.3
C12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C14	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C16-30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ポリエチレン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

【0068】実施例3

実施例1において、脱ガス槽に金属可溶化剤としてオクタン酸(2-エチルヘキサン酸)を連続的に添加した以外は、実施例1と同様にしてエチレンの連続低重合反応を行った。金属可溶化剤の添加量は、脱ガス槽中の反応溶媒中の濃度が0.022重量%となる量とした。

【0069】生成物蒸留塔の塔底液をサンプリングし、析出金属成分の分析を行ったが、析出金属成分は実質的に存在していなかった。なお、析出金属成分の分析は、

沪紙(5A)でサンプルを沪過し、沪紙面をn-ヘプタン溶液で洗浄した後、10重量%の硝酸水溶液で洗浄し、硝酸水溶液中の金属成分の濃度を高周波プラズマ発光分光法で測定する方法によって行った。表6に本実施例のマスバランスを示す。蒸発器の運転は実施例1と同様に良好であった。また、実施例1と同様に行なった反応液の熱安定試験後の組成分析の結果を表6に示す。

【0070】

【表6】

	反応液	脱ガス液	蒸留塔 塔底液	蒸発器 蒸発成分	蒸発器 濃縮成分
単位: /hr	36.1kg	30.8kg	0.23kg	0.21kg	24.5g
Cr(2EHA) ₃ (ppm)	3.0	3.5	462	0.0	0.442wt%
2,5-ジメチルピロール(ppm)	3.6	4.2	548	611.9	0.0
トリエチルミン(ppm)	28.4	33.0	4383	0.0	4.19wt%
ヘキサメチルエタン(ppm)	7.4	8.6	1136	1268.5	0.0
ヘブタン(wt%)	65.5	76.7	0.0	0.0	0.0
エチレン(wt%)	14.6	0.0	0.0	0.0	0.0
1-ヘキセン(wt%)	19.2	22.5	0.0	0.0	0.0
高沸成分(wt%)	0.58	0.68	89.4	99.8	0.0
ポリエチレン(ppm)	720	844	9.98wt%	—	95.4wt%
合計(wt%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

触媒効率: 592,593 g-1-ヘキセン/g-クロム

【0071】

【表7】

組成(重量%)	実施例3		熱安定性試験		
	反応器	脱ガス塔	滞留時間(分)		
			30	90	120
C4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C6全体	96.7	96.7	96.7	96.7	96.7
C6中の1-ヘキセン含量	99.5	99.5	99.2	95.1	93.0
C8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C10	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
C12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C14	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C16-30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ポリエチレン	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

【0072】実施例4

実施例1において、反応温度および圧力を120°C及び70kg/cm² Gに変更した以外は、実施例1と同様にしてエチレンの連続低重合反応を行った。表8に本実施例のマスバランスを示す。蒸発器の運転は、実施例1

と同様に良好であった。また、実施例1と同様に行った反応液の熱安定試験後の組成分析の結果を表9に示す。

【0073】

【表8】

単位: / hr	反応液	脱ガス液	蒸留塔	蒸発器	蒸発器
			塔底液	蒸発成分	濃縮成分
Cr(2EHA) ₃ (ppm)	3.0	3.9	49	0.0	0.066wt%
2,5-ジメチルオール(ppm)	3.6	4.6	58	62.7	0.0
トリエチルヒドロ(PPM)	28.4	37.0	465	0.0	0.63wt%
ヘキサメチルエタン(ppm)	5.2	6.8	85	92.2	0.0
ヘアタジ(wt%)	41.5	53.7	0.0	0.0	0.0
エチレン(wt%)	22.7	0.0	0.0	0.0	0.0
1-ヘキセン(wt%)	34.0	44.0	0.0	0.0	0.0
高沸成分(wt%)	1.70	2.20	92.6	100.0	0.0
ポリエチレン(ppm)	1350	1746	7.35wt%	0.0	99.3wt%
合計(wt%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

触媒効率: 1,049,383 g - 1 - ヘキセン / g - クロム

【0074】

【表9】

組成(重量%)	実施例4		熱安定性試験		
	反応器	脱ガス塔	滞留時間(分)		
			30	90	120
C4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C6全体	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9
C6中の1-ヘキセン含量	99.5	99.5	99.2	84.2	80.3
C8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C10	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
C12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C14	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C16-30	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ポリエチレン	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

【0075】実施例5～8

実施例3において、脱ガス槽に添加する金属可溶化剤として、1-ヘキサンノール(実施例5)、ヘキシリアミン(実施例6)、アンモニア(実施例7)、アセチルアセトン(実施例8)を使用した以外は、実施例3と同様にしてエチレンの連続低重合反応を行った結果、蒸発器の運転は実施例3と同様に良好であった。なお、実施例3と同様にして生成物蒸留塔の塔底液をサンプリングし、析出金属成分の分析を行ったが、何れの実施例において

も、析出金属成分は実質的に存在していなかった。

【0076】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、生成物の異性化反応を惹起させることなく反応液の高い維持温度を採用することが出来、従って、副生ポリマーの析出を防止して副生ポリマーと触媒成分とを共に濃縮して分離する方法に容易に対応し得る、工業的に有利な α -オレフイン低重合体の製造方法が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 岡野 丈志

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内